

Rec'd PET/PTO 21 DEC 2004  
PCT/JPO3/07892  
10/518750  
11.07.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月 9日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-200126  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-200126]

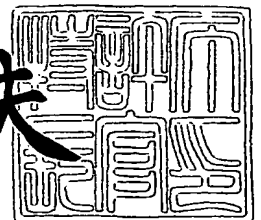
出願人 株式会社ブリヂストン  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 23031B952

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 9/37

【発明の名称】 画像表示装置

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都国分寺市戸倉 4-5-16

    【氏名】 櫻井 良

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-5-5

    【氏名】 北野 創

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-5-5

    【氏名】 二瓶 則夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市上水本町 3-16-15-102

    【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

    【氏名】 大野 信吾

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

    【氏名】 岩淵 芳典

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都羽村市神明台 3-5-28

    【氏名】 増田 善友

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都国立市西 2-8-36

【氏名】 山崎 博貴

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

## 【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させる画像表示装置であって、透明基板の表面に屈折率の異なる複数の層からなる反射防止層を設けることを特徴とする画像表示装置。

【請求項 2】 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の 2 倍以上である請求項 1 に記載の画像表示装置。

【請求項 3】 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである請求項 1 又は請求項 2 に記載の画像表示装置。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

なお、 $V_5$  は最大浮遊時から 5 分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $V_{10}$  は最大浮遊時から 10 分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ ) を示す。

【請求項 4】 粉流体の平均粒径  $d(0.5)$  が  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の画像表示装置。

【請求項 5】 反射防止層が、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用いてスパッタリングにより形成された低屈折層と、導電性酸化チタンをターゲットとして用いてスパッタリングにより形成された高屈折層とが互いに積層されてなるものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の画像表示装置。

【請求項 6】 反射防止層が  $380 \sim 780 \text{nm}$  の光の反射を防止し、光反射率が 10% 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電気を利用して画像を繰り返し表示、消去できる画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶（LCD）に代わる画像表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式などの技術を用いた画像表示装置（ディスプレイ）が提案されている。

これらの画像表示装置は、LCDに比べて、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリー機能を有している等のメリットから、次世代の安価な表示装置として考えられ、携帯端末用表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。

#### 【0003】

最近、分散粒子と着色溶液からなる分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置する電気泳動方式が提案されている。しかしながら、電気泳動方式では、低比重の溶液中に酸化チタンなどの高比重の粒子を分散させているために、沈降しやすく、分散状態の安定性維持が難しく、また、色をつけるために溶液に染料等を添加しているために長期保存性に難があり、画像繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにし、見かけ上、このような欠点が現れ難くしているだけで、本質的な問題は何ら解決されていない。

#### 【0004】

以上のような溶液中での挙動を利用した電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層を基板の一部に組み入れた方式も提案されている。例えば、特開平2001-34198号および特開平2001-215902号には、粒子と基板から成る気体中での粒子挙動を利用した方式が示されており、この方式は、溶液を全く用いないために、電気泳動方式で問題となっていた粒子の沈降、凝集等の問題が解決される。

しかしながら、この粒子と基板から成る気体中での粒子挙動を利用した方式では、駆動電圧が大幅に増大し、電気泳動方式が数十ボルト程度で粒子を移動可能であったのに対し、数百ボルト以上でないと粒子を移動できないという新たな問題を生じる。このような乾式表示装置では、基板の一部に電荷輸送層、更には電荷発生層を配置するために構造が複雑になると共に、導電性粒子から電荷を一定に逃がすことが難しく、安定性に欠ける。また、更に光線透過率を上げて、高コ

ントラスト化を達成し、鮮明な画像で視認性を向上させることが求められている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みて鋭意検討された新しいタイプの乾式画像表示装置に関するものであり、静電気を利用して画像を繰り返し表示する方法において、簡単な構造で、安価な、かつ、安定性に優れると共に、更に光線透過率を上げて、高コントラスト化を達成し、更に鮮明な画像が得られる画像表示装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、液体の特徴である流動性と、固体の特徴である一定の外形保持性とを兼ね備えた粉流体を用いることにより、高応答速度を示し、安価、かつ、安定性向上に優れた画像表示装置が得られ、また、透明基板に反射防止層を設けることで鮮明な画像が得られ視認性が向上することを見出し、本発明に到達した。

#### 【0007】

即ち本発明は、以下の画像表示装置を提供するものである。

1. 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させる画像表示装置であって、透明基板の表面に屈折率の異なる複数の層からなる反射防止層を設けることを特徴とする画像表示装置。
2. 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上である上記1の画像表示装置。
3. 粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものである上記1又は2の画像表示装置。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

なお、 $V_5$  は最大浮遊時から5分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $V_{10}$  は最大浮遊時から10分後の粉流体の見かけ体積 ( $\text{cm}^3$ ) を示す。

4. 粉流体の平均粒径  $d(0.5)$  が  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  である上記 1～3 のいずれかの画像表示装置。
5. 反射防止層が、導電性炭化ケイ素をターゲットとして用いてスパッタリングにより形成された低屈折層と、導電性酸化チタンをターゲットとして用いてスパッタリングにより形成された高屈折層とが互いに積層されてなるものである上記 1～4 のいずれかの画像表示装置。
6. 反射防止層が  $380 \sim 780 \text{ nm}$  の光の反射を防止し、光反射率が  $10\%$  以下である上記 1～5 のいずれかの画像表示装置。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

静電気を活用した表示方法では、対向する基板間に粒子を封入した表示装置に何らかの手段で基板表面に電荷が付与される。正に帯電した基板部位に向かっては負に帯電した粒子がクーロン力などにより引き寄せられ、また、負に帯電した基板部位に向かっては正に帯電した粒子がクーロン力などにより引き寄せられ、それら粒子が対向する基板間を往復移動することにより、画像表示がなされる。ここで粒子にかかる力は、粒子同士のクーロン力により引き付けあう力、極板との電気影像力、分子間力、さらに液架橋力、重力などが考えられる。

従って、基板間に封入する粒子は、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように移動し、かつ、ディスプレイとしては低電圧で駆動できるように、表示装置を設計する必要がある。

#### 【0009】

ところが、従来の表示装置では、繰り返し時あるいは保存時の安定性を実現しようとする、それを阻害する主要因である溶液を全く用いない、粒子と基板を基本構成要素とする、いわゆるトナー方式に代表される乾式タイプの静電表示を選択し、逆に、駆動電圧の低減化を実現しようとする、溶液中での電気泳動を利用した、粒子と基板と粒子が泳動する十分な溶液を基本構成要素とする、いわゆる湿式タイプの静電表示を選択せざるを得なかった。

すなわち、沈降、凝集を避けた繰り返し時、保存時の安定性向上化と、駆動電圧の低減化とは二律背反し、両立は困難であった。

本発明では、全く新たな状態物質である粉流体をクーロン力により移動する表示媒体として利用することにより、繰り返し時、保存時の安定性向上と、低電圧駆動および高応答速度が両立する全く新しい表示装置を見出したものである。

#### 【0010】

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義とされ、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性（光学的性質）を有するものである（平凡社：大百科事典）。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている（丸善：物理学辞典）。

ここで、粒子でも、気固流動層体、液固流動体という特殊状態があり、粒子に底板から気体を流すと、粒子には気体の速度に対応して上向きの力が作用し、この力が重力とつりあう際に、流体のように容易に流動できる状態になるものを気固流動体と呼び、同じく、液体により流動化させた状態を液固流動体と呼ぶとされている（平凡社：大百科事典）。このように気固流動層体や液固流動体は、気体や液体の流れを利用した状態である。

本発明では、このような気体の力も、液体の力も借りずに、自ら流動性を示す状態の物質を、特異的に作り出せることが判明し、これを粉流体と定義した。

#### 【0011】

すなわち、本発明における粉流体は、液晶（液体と固体の中間相）の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の画像表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

本発明の画像表示装置は、少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入するものであり、このような粉流体は、低電圧でクーロン力などにより容易に安定して移動させることができる。



## 【0012】

本発明の画像表示装置における画像表示は、図1に示すように2種以上の色の異なる粉流体を基板と垂直方向に移動させる表示方式と、図2に示すように1種の色粉流体を基板と平行方向に移動させる表示方式のいずれへも適用できるが、安定性の上から、前者の方式が好ましい。

図3は本発明の画像表示装置の構造例を示す説明図である。すなわち、本発明の画像表示装置は、対向する基板1、基板2と、これらの基板間ある粉流体3および、必要に応じて設ける隔壁4により形成される。

## 【0013】

本発明の画像表示装置において、基板1、基板2の少なくとも一方は装置外側から粉流体の色が確認できる透明基板であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。

画像表示装置としての可撓性の有無は用途により適宜選択され、例えば、電子ペーパー等の用途には可撓性のある材料、携帯電話、PDA、ノートパソコン類の携帯機器表示等の用途には可撓性のない材料が好適である。

## 【0014】

基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、ポリカーボネートなどのポリマーシートや、ガラス、石英などの無機シートが挙げられる。

基板の厚みは、 $2 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、厚すぎると、表示機能としての鮮明さ、コントラストの低下が発生し、特に、電子ペーパー用途の場合にはフレキシビリティに欠ける。

## 【0015】

本発明の画像表示装置では、基板に電極を設けない場合と、電極を設ける場合がある。

電極を設けない場合は、基板外部表面に静電潜像を与え、その静電潜像に応じて発生する電界にて、所定の極性に帯電した色のついた粉流体を基板に引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粉流体を透明な基

板を通して表示装置外側から視認する。なお、この静電潜像の形成は、電子写真感光体を用い通常の電子写真システムで行われる静電潜像を基板上に転写形成する方法や、イオンフローにより静電潜像を直接形成する等の方法がある。

#### 【0016】

電極を設ける場合の表示方法は、電極部位への外部電圧入力により、基板上的各電極位置に生じた電界により、所定の極性に帯電した色の粉流体が引き寄せあるいは反発させることにより、静電潜像に対応して配列した粉流体を透明な基板を通して表示装置外側から視認する。

この際の電極は、透明かつパターン形成可能である導電性材料で形成され、例示すると、酸化インジウム、アルミニウムなどの金属類、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類が挙げられ、真空蒸着、塗布などの形成手法が例示できる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障なければ良く、 $5 \sim 5000 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \text{ nm}$ が好適である。この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重畳しても良い。

#### 【0017】

本発明の画像表示装置では、粉流体の基板平行方向の余分な移動を阻止するために、対向する基板をつなぐ隔壁を形成し、表示部を複数の表示セルにより構成することが好ましい。

隔壁の形状は、表示にかかわる粉流体により適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整され、隔壁の高さは $10 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整される。

また、隔壁を形成するにあたり、対向する両基板の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法、片側の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられるが、本発明の画像表示装置では、接合時のずれを防止する狙いから、片リブ法による隔壁形成が好ましい。

これらリブからなる隔壁により形成される表示セルは、図4に示すごとく、基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状が例示される。

表示側から見える隔壁断面部分に相当する部分（表示セルの枠部の面積）はで

きるだけ小さくした方が良く、画像表示の鮮明さが増す。

#### 【0018】

次に粉流体について述べる。

粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。

この粉流体は、特にエアロゾル状態とすることができ、本発明の画像表示装置では、気体中に固体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

#### 【0019】

エアロゾル状態の範囲は、粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは2.5倍以上、特に好ましくは3倍以上である。上限は特に限定されないが、12倍以下であることが好ましい。

粉流体の最大浮遊時の見かけ体積が未浮遊時の2倍がより小さいと表示上の制御が難しくなり、また、12倍より大きいと粉流体を装置内に封入する際に舞い過ぎてしまうなどの取り扱い上の不便さが生じる。

なお、最大浮遊時の見かけ体積は次のようにして測定される。すなわち、粉流体が透過して見える密閉容器に粉流体を入れ、容器自体を振動或いは落下させて、最大浮遊状態を作り、その時の容器外側から測定する。具体的には、直径（内径）6cm、高さ10cmのプラスチック蓋付き容器に、未浮遊時の粉流体として1/5の体積相当の粉流体を入れ、振とう機に容器をセットし、6cmの距離を3往復/secで3時間振とうさせる。振とう停止直後の見かけ体積を最大浮遊時の見かけ体積とする。

#### 【0020】

また、本発明の画像表示装置は、粉流体の見かけ体積の時間変化が次式を満たすものが好ましい。

$$V_{10}/V_5 > 0.8$$

$V_5$  は最大浮遊時から5分後の見かけ体積（ $\text{cm}^3$ ）、 $V_{10}$ は最大浮遊時から10分後の見かけ体積（ $\text{cm}^3$ ）を示す。

なお、本発明において、粉流体の見かけ体積の時間変化（ $V_{10}/V_5$ ）が0.

85よりも大きいものが更に好ましく、0.9よりも大きいものが特に好ましい。V<sub>10</sub>/V<sub>5</sub>が0.8以下の場合は、通常のいわゆる粒子を用いた場合と同様となり、本発明のような高速応答、耐久性の効果が確保できなくなる。

#### 【0021】

また、粉流体を構成する物質の平均粒径 ( $d(0.5)$ ) は、好ましくは0.1～20  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.5～15  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.9～8  $\mu\text{m}$  である。0.1  $\mu\text{m}$ より小さいと表示上の制御が難しくなり、20  $\mu\text{m}$ より大きいと、表示はできるものの隠蔽率が下がり装置の薄型化が困難となる。

なお、粉流体を構成する物質の平均粒径 ( $d(0.5)$ ) は、次の粒径分布Spanにおける  $d(0.5)$  と同様である。

#### 【0022】

粉流体を構成する物質は、下記式に示される粒径分布Spanが5未満であることが好ましく、更には好ましく3未満である。

$$\text{粒径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

ここで、 $d(0.5)$  は粉流体を構成する物質の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が10%である粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が90%である粒径を  $\mu\text{m}$  で表した数値である。

粉流体を構成する物質の粒径分布Spanを5以下とすることにより、サイズが揃い、均一な粉流体移動が可能となる。

なお、以上の粒径分布及び粒径は、レーザー回折／散乱法などから求めることができる。測定対象となる粉流体にレーザー光を照射すると空間的に回折／散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒径と対応関係があることから、粒径及び粒径分布が測定できる。

この粒径及び粒径分布は、体積基準分布から得られる。具体的には、Mastersizer2000 (Malvern Instruments Ltd.) 測定機を用いて、窒素気流中に粉流体を投入し、付属の解析ソフト (Mail理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト) にて、測定を行なうことができる。

#### 【0023】

粉流体の作製は、必要な樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を混練り粉砕しても、モノマーから重合しても、既存の粒子を樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤でコーティングしても良い。

粉流体を構成する樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン変性アクリル樹脂、シリコン樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、2種以上混合することもでき、特に、基板との付着力を制御する上から、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂が好適である。

#### 【0024】

荷電制御剤の例としては、正電荷付与の場合には、4級アンモニウム塩系化合物、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、イミダゾール誘導体などが挙げられ、負電荷付与の場合には、含金属アゾ染料、サリチル酸金属錯体、ニトロイミダゾール誘導体などが挙げられる。

着色剤の例としては、塩基性、酸性などの染料が挙げられ、ニグロシン、メチレンブルー、キノリンイエロー、ローズベンガルなどが例示される。

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

#### 【0025】

しかしながら、このような材料を工夫無く混練り、コーティングなどを施しても、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することはできない。エアロゾル状態を示す粉流体の決まった製法は定かではないが、例示すると次のようになる。

まず、粉流体を構成する物質の表面に、平均粒径が20～100nm、好ましくは20～80nmの無機微粒子を固着させることが適当である。更に、その無

機微粒子が2種以上の微粒子から成ることが適当である。更にはそれらの無機微粒子がシリコンオイルで処理されていることが適当である。

ここで、無機微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅等が挙げられる。

この無機微粒子を固着させる方法が重要であり、例えば、ハイブリダイザー（奈良機械製）やメカノフュージョン（ホソカワミクロン製）などを用いて、ある限定された条件下（例えば処理時間）で、エアロゾル状態を示す粉流体を作製することができる。

#### 【0026】

ここで繰り返し耐久性を更に向上させるためには、粉流体を構成する樹脂の安定性、特に、吸水率と溶剤不溶率を管理することが効果的である。

基板間に封入する粉流体を構成する樹脂の吸水率は、3重量%以下、特に2重量%以下とすることが好ましい。なお、吸水率の測定は、ASTM-D570に準じて行い、測定条件は23℃で24時間とする。

粉流体を構成する樹脂の溶剤不溶率に関しては、下記関係式で表される粉流体の溶剤不溶率を50%以上、特に70%以上とすることが好ましい。

$$\text{溶剤不溶率 (\%)} = (B/A) \times 100$$

（但し、Aは樹脂の溶剤浸漬前重量、Bは良溶媒中に樹脂を25℃で24時間浸漬した後の重量を示す）

この溶剤不溶率が50%未満では、長期保存時に粒子表面にブリードが発生し、粉流体との付着力に影響を及ぼし粉流体の移動の妨げとなり、画像表示耐久性に支障をきたす場合がある。

なお、溶剤不溶率を測定する際の用の溶剤（良溶媒）としては、フッ素樹脂ではメチルエチルケトン等、ポリアミド樹脂ではメタノール等、アクリルウレタン樹脂ではメチルエチルケトン、トルエン等、メラミン樹脂ではアセトン、イソプロパノール等、シリコン樹脂ではトルエン等が好ましい。

#### 【0027】

また、粉流体の充填量については、粉流体の占有体積が、対向する基板間の空隙部分の5～85%、好ましくは10～65%、更に好ましくは15～55%に

なるように調整することが好ましい。

粉流体がエアロゾル状態を示すために、画像表示装置内への封入は通常の方法では困難であり、静電塗装機を用いて、強制的に基板に粉流体を付着させることが、取り扱いの上で、好適である。この場合は、片方の基板にのみ、あるいは、両方の基板に付着させて合わせるのいずれの方法でも良い。

#### 【0028】

更に、本発明における画像表示装置は基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、25℃における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下とすることが重要である。

以上の空隙部分とは、図3において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、粉流体3の占有部分、隔壁4の占有部分、装置シール部分を除いた、いわゆる粉流体が接する気体部分を指すものとする。

#### 【0029】

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが好適である。

この気体は、その湿度が保持されるように装置に封入することが必要であり、例えば、粉流体、基板などを所定湿度環境下にて組み立て、更に、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

#### 【0030】

本発明の画像表示装置は、透明基板の表面に、屈折率の異なる複数の層からなる反射防止層を設けたものである。

この反射防止層は透明基板の表面、すなわち、透明基板の外表面又は内面、或いは外表面および内面に設けられる。また、屈折率の異なる複数の層、すなわち高屈折材料と低屈折材料を交互に積層することで、特定波長の光を透過させるようにすることにより、鮮明な画像を表示するものである。

反射防止層は、380～780nmの光の反射を防止し、光反射率が10%以下であることが好ましく、特に8%以下であることが好ましい。

#### 【0031】

この反射防止層の低屈折層には導電性炭化ケイ素をターゲットとして用い、高屈折層には導電性酸化チタンをターゲットとして用いて、それぞれをスパッタリングにより形成することが好ましい。

すなわち、導電性炭化ケイ素をターゲットとすることで、割れなく高パワー印加を行うことができる。また、導電性酸化チタンおよび導電性炭化ケイ素をターゲットとすることで、成膜速度を大きくすることができる。

#### 【0032】

また、低屈折層は、 $\text{SiC}_x$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiC}_x\text{O}_y$ 、 $\text{SiC}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$  からなる群で表されるケイ素化合物、特に $\text{SiC}_x\text{O}_y$  からなり（但し  $x$  が 0.1～3、好ましくは 0.5～2.5、 $y$  が 0.1～3、好ましくは 0.5～2.5、 $z$  が 0.1～3、好ましくは 0.5～2.5）、高屈折層が $\text{TiO}_t$ （但し  $t$  が 0.1～3、好ましくは 0.5～2.5）からなることが好ましい。

#### 【0033】

低屈折層と高屈折層の積層の厚さと積層数は、反射防止膜として求められる特性を持つように任意に設計され、例えば、第1層 $\text{SiC}_x\text{O}_y$  15 nm、第2層 $\text{TiO}_t$  30 nm、第3層125 nm、第4層 $\text{TiO}_t$  94.5 nm（但し、 $x$  が 0.1～3、 $y$  が 0.1～3、 $t$  が 0.1～3）を積層することで可視光の反射防止膜の特性が得られる。このように各層の厚さは同じでなくともよく、求められる特性に応じて任意に設計される。

#### 【0034】

上記スパッタリング法は、マグネトロンスパッタリング法、特にデュアルカソードマグネトロンスパッタリング法であることが好ましい。

なお、低屈折層は不活性ガスと反応性ガスの混合ガス雰囲気下で成膜される方法が好ましく、反応性ガスとしては分子中に酸素を含むガスが用いられる。

スパッタリング時に、炭素化合物がガス化し、真空チャンバー外に排気されるようにし、炭素化合物が真空チャンバー内に堆積せず、成膜中に透明導電膜中に混入しないようにする必要がある。

供給ガスの種類、流量、圧力、供給電力などのスパッタリングの条件は、用い



るターゲット、成膜速度などを考慮して、任意に設定することができる。

#### 【0035】

なお、導電性酸化チタンターゲットとは体積固有抵抗値が  $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるターゲットを、導電性炭化ケイ素ターゲットとは体積固有抵抗値が  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であるターゲットを一般に意味する。導電性酸化チタンターゲットや導電性炭化ケイ素ターゲットを使用することで、成膜速度が大きくなる。

炭化ケイ素ターゲットには、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤（コータールピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、グルコース、蔗糖、セルロース、デンプン等）との混合物を焼結させることにより得られたものが用いられ、炭化ケイ素ターゲットの密度は  $2.9 \text{ g/cm}^3$  以上であるものが好ましい。このような高密度かつ均一なターゲットであれば、スパッタリング成膜時に高入力で安定した放電を行なうことができ、成膜速度を高めることができる。

炭化ケイ素ターゲットを使用することで、炭化ケイ素から生じた炭素化合物が真空チャンバー内でガス化し、真空チャンバーの外に排気され、そのため真空チャンバー内に炭素化合物が堆積せず、成膜中の反射防止膜に混入しないという利点がある。

#### 【0036】

本発明の画像表示装置は、ノートパソコン、PDA、携帯電話などのモバイル機器の画像表示部、電子ブック、電子新聞などの電子ペーパー、看板、ポスター、黒板などの掲示板、電卓、家電製品の画像表示部および銀行のATMやCD、駅の券売機などに用いられる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

次に実施例および比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における粉流体の物性および表示装置の機能について、下記の基準に従い、評価を行った。

#### 【0038】

## (1) 粉流体の平均粒径及び粒径分布Span

Mastersizer2000(Malvern instruments Ltd.)測定機に各粉流体を投入し、付属のソフト（体積基準分布を基に粒径分布、粒径を算出するソフト）を用いて、下記値を求めた。

$$\text{粒径分布Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

（但し、 $d(0.5)$  は粉流体の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$  はこれ以下の粉流体の比率が10%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$  はこれ以下の粉流体が90%である粒径を $\mu\text{m}$ で表した数値である。）

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ ) : 上記の  $d(0.5)$  である。

## 【0039】

(2) 粉流体の最大浮遊時の見かけ体積／未浮遊時の見かけ体積の比率 ( $V_{\max} / V_0$ )

本文に記載した方法により測定した。

(3) 粉流体の見かけ体積の時間変化 ( $V_{10} / V_5$ )

本文に記載した方法により最大浮遊時から5分後の見かけ体積  $V_5$  ( $\text{cm}^3$ ) および最大浮遊時から10分後の見かけ体積  $V_{10}$  ( $\text{cm}^3$ ) を測定した。

## (4) 粉流体の溶剤不溶率

粉流体をメチルエチルケトン溶媒中に25℃で24時間浸漬し、100℃で5時間乾燥した後の重量を測定した。浸漬前後の重量変化より、次の式に従って溶剤不溶率を測定した。

$$\text{溶剤不溶率}(\%) = (B / A) \times 100$$

（ただし、Aは粉流体の溶剤浸漬前重量を示し、Bはメチルエチルケトン溶媒中に粉流体を25℃で24時間浸漬後の重量を示す）

## 【0040】

## (5) 表示装置の表示機能の評価

作製した表示装置に、印加する電圧を上げ、粉流体が移動して表示が可能となる電圧を最低駆動電圧として測定した。具体例を示すと、図5のように閾値となる電圧を最低駆動電圧とした。

次に、その最低駆動電圧+10Vの電圧を印加し、極性を反転させることにより、黒色～白色の表示を繰り返した。

表示機能の評価は、コントラスト比を黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度とした。また、透過光量を輝度計で測定した。

応答速度は、フォトマルを用いて出力値の変化から求めた。

#### 【0041】

##### 実施例 1

##### (反射防止膜の作製)

ガラス基板上に、導電性炭化ケイ素をターゲットとする2層の低屈折率層と、導電性酸化チタンをターゲットとする2層の高屈折率層が交互に積層されてなる反射防止層を形成した。

低屈折率層の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、ターゲット材料を導電性炭化ケイ素（(株)ブリヂストン製、抵抗値  $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ）として、供給ガスがアルゴン  $10 \text{ cc/min}$  および酸素ガス  $3 \text{ cc/min}$ 、圧力  $5 \text{ mTorr}$ 、供給電力  $1.2 \text{ kW}$  のスパッタリング条件で行なった。

高屈折率層の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、ターゲット材料を導電性酸化チタン（旭硝子（株）製、抵抗値  $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ）として、供給ガスがアルゴン  $10 \text{ cc/min}$ 、圧力  $5 \text{ mTorr}$ 、供給電力  $1.2 \text{ kW}$  のスパッタリング条件で行なった。

得られた反射防止層の組成、層厚および成膜時間を以下に示す。

	膜材料	膜厚 (nm)	成膜時間 (分)
第1層	SiC <sub>0.8</sub> O <sub>1.2</sub>	15.0	0.63
第2層	TiO <sub>1.9</sub>	30.0	0.83
第3層	SiC <sub>0.8</sub> O <sub>1.2</sub>	125.0	5.21
第4層	TiO <sub>1.9</sub>	94.5	2.63
		成膜合計時間	9.29

作製した反射防止層の光学性能を図6に示す。

#### 【0042】

## (粉流体の作製)

次に2種類の粉流体(粉流体X、粉流体Y)を作製した。

粉流体Xは、まず、メチルメタクリレートモノマー、 $TiO_2$  (20 phr)、荷電制御剤ボントロンE89 (オリエント化学製、5 phr)、開始剤AIBN (0.5 phr)を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒径を揃えた。次にハイブリダイザー装置(奈良機械製)を用いて、これらの粒子に外添剤A(シリカH2000/4、ワッカー社製)と外添剤B(シリカSS20、日本シリカ製)を投入し、4800回転で5分間処理し、外添剤を重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調製した。

粉流体Yは、まず、スチレンモノマー、アゾ系化合物(5 phr)、荷電制御剤ボントロンN07 (オリエント化学製、5 phr)、開始剤AIBN (0.5 phr)を用いて懸濁重合した後、分級装置にて粒子径を揃えた。次に、ハイブリダイザー装置(奈良機械製)を用いて、これらの粒子に外添剤A(シリカH2050、ワッカー社製)と外添剤B(シリカSS20、日本シリカ製)を投入し、4800回転で5分間処理し、外添剤を重合した粒子表面に固定化し、粉流体になるように調製した。

## 【0043】

粉流体X及び粉流体Yの物性、すなわち前述の(1)粉流体の平均粒径及び粒径分布、(2)粉流体の最大浮遊時の見かけ体積/未浮遊時の見かけ体積の比率、(3)粉流体の見かけ体積の時間変化( $V_{10}/V_5$ )および(4)粉流体の溶剤不溶率を以下に示す。

	粉流体X	粉流体Y
粒径 ( $\mu m$ )	3.3	3.1
粒径分布 S p a n	1.6	1.7
$V_{max} / V_0$	3.1	3.2
$V_{10} / V_5$	0.91	0.92
溶剤不溶率 (%)	9.2	9.2

## 【0044】

(画像表示装置の作製)

上記の反射防止層を有するガラス基板を用い、画像表示装置を作製した。

まず、次に述べる隔壁を形成した電極付きの基板を作製した。約  $500\text{ \AA}$  厚みの酸化インジウム電極を設けた上記の反射防止層を有するガラス基板上に、高さ  $250\text{ }\mu\text{m}$  のリブを作り、ストライプ状の片リブ構造の隔壁を形成した。

リブの形成は次のように行なった。まずペーストは、無機粉体として  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  および  $\text{ZnO}$  の混合物を、熔融、冷却、粉碎したガラス粉体を、樹脂として熱硬化性のエポキシ樹脂を準備して、溶剤にて粘度  $1500\text{ cps}$  になるように調製したペーストを作製した。

次に、ペーストを前述基板全面上に塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で加熱硬化させ、この塗布～硬化を繰り返す事により、厚み（隔壁の高さに相当） $200\text{ }\mu\text{m}$  になるように調製した（サンドブラスト法）。

これにドライフォトレジストを貼り付けて、露光～エッチングにより、ライン  $50\text{ }\mu\text{m}$ 、スペース  $200\text{ }\mu\text{m}$ 、ピッチ  $250\text{ }\mu\text{m}$  の隔壁パターンが形成されるようなマスクを作製した。

次に、サンドブラストにより、所定の隔壁形状になるように余分な部分を除去し、所望とするストライプ状隔壁を形成した。

静電塗装機を用いて、先の酸化インジウム電極を設けたガラス基板上に粉流体 X を仮付着させ、もう一方のガラス基板上に粉流体 Y を仮付着させ、間隔  $120\text{ }\mu\text{m}$  になるようにスペーサーで調整し、両ガラス基板を合わせ、ガラス基板周辺をエポキシ系接着剤にて接着し、粉流体を封入した表示装置を作成した。粉流体 X と粉流体 Y の混合率は同重量づつとし、それら粉流体のガラス基板間への充填率は  $60\text{ 容量}\%$  となるように調製した。ここで、基板間の粉流体を取り巻く空隙部分の気体は、相対湿度  $35\text{ \% RH}$  の空気とした。

得られた画像表示装置の表示機能は、最低駆動電圧が  $20\text{ V}$  であり、黒色表示時反射濃度／白色表示時反射濃度の初期コントラスト比が  $9.2$  で、応答速度は  $0.1\text{ msec}$  であった。

また、 $20000$  回後のコントラスト比が  $8.37$ （保持率  $91\%$ ）、5 日放置後のコントラスト比が  $8.19$ （保持率  $89\%$ ）であった。

【0045】

## 参考例 1

実施例 1 において、ケイ素をターゲットとする 2 層の低屈折率層と、チタンをターゲットとする 2 層の高屈折率層が交互に積層されてなる反射防止層をガラス基板上に形成した。

低屈折率層の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、ターゲットを Si として、供給ガスがアルゴン 5 cc/min および酸素ガス 5 cc/min、圧力 5 mTorr、供給電力 1.2 kW のスパッタリング条件で行なった。

高屈折率層の成膜は、スパッタリング装置としてマグネトロンスパッタリング装置を用い、ターゲットを Ti として、供給ガスがアルゴン 5 cc/min および酸素ガス 5 cc/min、圧力 5 mTorr、供給電力 1.2 kW のスパッタリング条件で行なった。

低屈折率層および高屈折率層の層厚は実施例 1 と同様とした。成膜時間は、第 1 層が 7.50 分、第 2 層が 10.00 分、第 3 層が 62.50 分、第 4 層が 31.50 分で、成膜合計時間は 111.50 分であった。

## 【0046】

実施例 1 より本発明の画像表示装置は、応答速度が速く、最低駆動電圧が 20 V と低いので、簡単な構造となり、安価であり、かつ、安定性に優れている。また、コントラスト比が高く、反射防止層において可視光線の反射率が極めて低いことから、鮮明な画像が得られることが分かる。

また、参考例 1 では成膜時間が約 2 時間かかっているのに対して、実施例 1 では約 9 分半で 4 層の反射防止層が得られており、低屈折層で導電性炭化ケイ素をターゲットとし、高屈折層で導電性酸化チタンをターゲットとしてスパッタリングにより形成することにより、極めて短時間で反射防止層の成膜を行なうことができることが分かる。

## 【0047】

## 【発明の効果】

本発明では、基板間に気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、クーロン力などにより粉流体を移

動させることにより、高応答速度を示し、安価な、かつ、安定性向上と駆動電圧低減の両立を達成した画像表示装置を得ることができる。

また、本発明の画像表示装置では、透明基板の表面に屈折率の異なる複数層からなる反射防止層を設け、特定波長の光を透過させるようにすることにより、鮮明な画像が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の画像表示装置の表示方式を示す説明図である。

##### 【図 2】

本発明の画像表示装置の表示方式を示す説明図である。

##### 【図 3】

本発明の画像表示装置の構造を示す説明図である。

##### 【図 4】

本発明の画像表示装置における隔壁の形状の一例を示す図である。

##### 【図 5】

本発明の画像表示装置の表示機能の評価における印加電圧と反射濃度の関係を示す説明図である。

##### 【図 6】

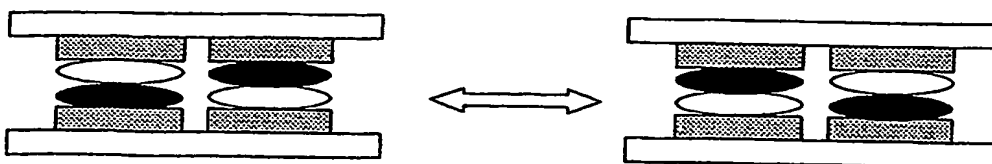
実施例 1 で作製した反射防止層の光学性能を示す図である。

#### 【符号の説明】

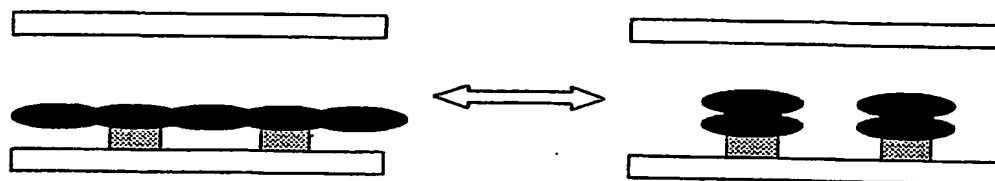
- 1、2：基板
- 3：粉流体
- 4：隔壁

【書類名】 図面

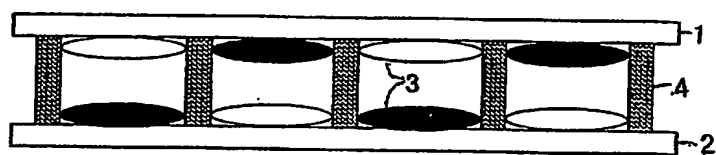
【図1】



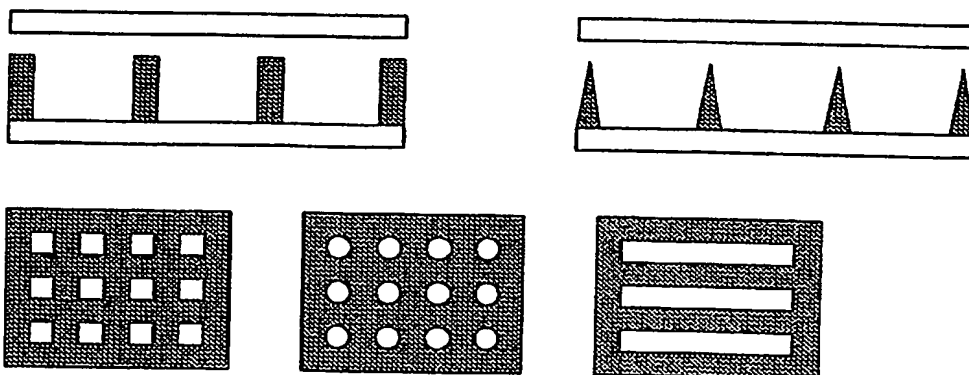
【図2】



【図3】

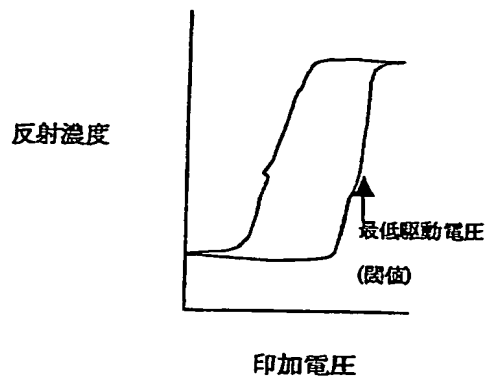


【図4】

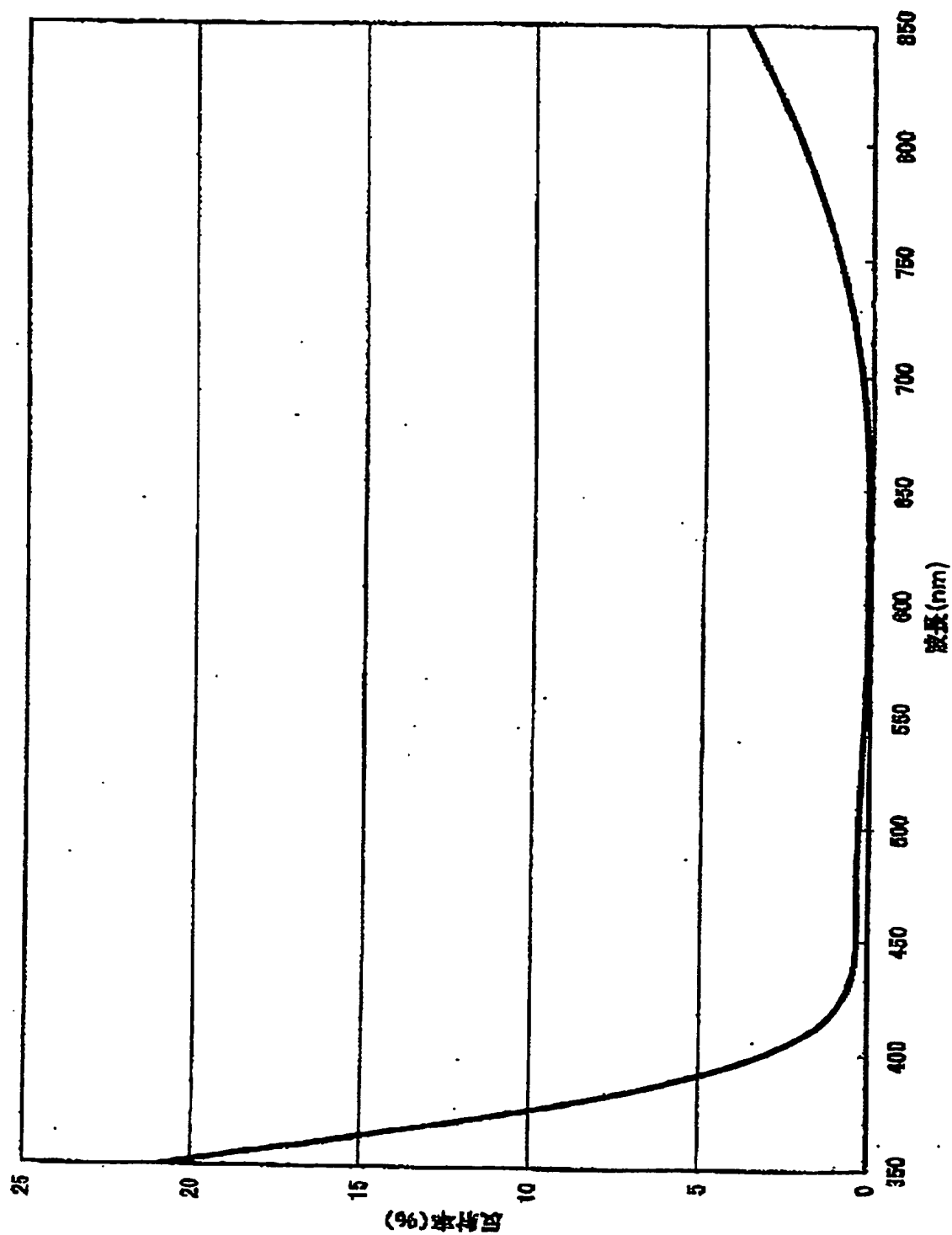




【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 静電気を利用して画像を繰り返し表示する装置において、簡単な構造で、安価、かつ、安定性に優れると共に、コントラスト比が大きく、鮮明な画像が得られる画像表示装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明な対向する基板間に、気体中に固体状物質が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入し、粉流体を移動させる画像表示装置であって、透明基板の表面に屈折率の異なる複数の層からなる反射防止層を設ける。

【選択図】 無

特願 2002-200126

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン